




TUBE BASED ON VULCANIZED ELASTOMER AND FLUOROPOLYMER

Patent number: JP2002254562
Publication date: 2002-09-11
Inventor: MERZIGER JOACHIM; MALDEME CHRISTOPHE
Applicant: ATOFINA
Classification:
- **International:** B32B25/08; C08K3/04; C08L27/12; C08L53/00;
F16L11/04; F16L11/127
- **European:** B32B1/08; C08F297/02P; C08F297/04P; C08L27/16;
C08L53/00; F16L11/127
Application number: JP20010377028 20011211
Priority number(s): FR20000016067 20001211

Also published as:

 EP1217281 (A1)
 US2002106470 (A1)
 CA2364167 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP2002254562

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a tube having an inner layer which comes into contact with a circulating fluid, a binder layer of an optional component and a vulcanized elastomer in the radial direction from the inside outwards. **SOLUTION:** The inner layer comprises (i) a fluoropolymer, (ii) an electrically conductive compound to be added optionally and (iii) a triblock copolymer ABC, the blocks A, B and C being linked together in that order. In addition, each of the blocks is a homopolymer or a copolymer obtained from two or more kinds of monomers, and the block A is linked to the block B and the block B to the block C by means of a covalent bond or an intermediate molecule respectively. This intermediate molecule is linked to one of the blocks by means of a covalent bond and to the other block by means of another covalent bond. The block A is compatible with the fluoropolymer; the block B is incompatible with the fluoropolymer and the block A; and the block C is incompatible with the fluoropolymer, the block A and the block B.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-254562

(P2002-254562A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 3 2 B 25/08		B 3 2 B 25/08	3 H 1 1 1
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	4 F 1 0 0
C 0 8 L 27/12		C 0 8 L 27/12	4 J 0 0 2
53/00		53/00	
F 1 6 L 11/04		F 1 6 L 11/04	
審査請求 有 請求項の数11 O L 外国語出願 (全 23 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-377028 (P2001-377028)	(71) 出願人	591004685 アトフィナ フランス国 92800 ビュトー クール ミシュレ 4-8
(22) 出願日	平成13年12月11日 (2001.12.11)	(72) 発明者	ジョアキム メルジジェ フランス国 27000 エヴル リュ ドゥ リゼル 39
(31) 優先権主張番号	0 0 1 6 0 6 7	(72) 発明者	クリストフ マルドゥム フランス国 78120 ランブイエ アブニ ユ ドゥ マレシャル フォシュ 48
(32) 優先日	平成12年12月11日 (2000.12.11)	(74) 代理人	100092277 弁理士 越場 隆
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 加硫エラストマーとフルオロポリマーとをベースにしたチューブ

(57) 【要約】

【課題】 半径方向に内側から外側に向かって循環流体と接触する内側層、任意成分の結合層および加硫エラストマー層を有するチューブ。

【解決手段】 上記内側層は (i) フルオロポリマー、(ii) 必要に応じて添加される導電性化合物、(iii) トリブロックコポリマー A B C からなり、ブロック A、B、C はこの順番で結合され、各ブロックはホモポリマー又は2種以上のモノマーから得られるコポリマーである。ブロック A はブロック B に、ブロック B はブロック C にそれぞれ共有結合で結合されるか中間分子を介して結合され、この中間分子は共有結合によって一つのブロックに結合し、別の共有結合によって他のブロックに結合される。ブロック A はフルオロポリマーと相溶性が、ブロック B はフルオロポリマーおよびブロック A と非相溶性が、ブロック C はフルオロポリマー、ブロック A およびブロック B と非相溶性がある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半径方向に内側から外側に向かって下記
の層1)～3)を有するチューブ:

- 1) 循環流体と接触する内側層、
- 2) 任意成分の結合層および
- 3) 加硫エラストマー層、

上記内側層は(i)フルオロポリマーと、(ii)必要に
応じて添加される導電性化合物と、(iii)トリブロッ
クコポリマーABCとからなり、上記の3つのブロック
A、BおよびCはこの順番で結合され、各ブロックはホ
モポリマーまたは2種以上のモノマーから得られるコポ
リマーであり、ブロックAはブロックBに、ブロックB
はブロックCにそれぞれ共有結合で結合されるか中間分
子を介して結合され、この中間分子は共有結合によって
一つのブロックに結合し、別の共有結合によって他のブ
ロックに結合され、

ブロックAはフルオロポリマーと相溶性があり、
ブロックBはフルオロポリマーと非相溶性で且つブロッ
クAとも非相溶性であり、
ブロックCはフルオロポリマー、ブロックAおよびブロッ
クBと非相溶性である。

【請求項2】 内側層のフルオロポリマーがPVDFの
ホモポリマーまたはコポリマーである請求項1に記載の
チューブ。

【請求項3】 内側層に添加される導電性化合物がグラ
ファイト、カーボンブラック、カーボンナノチューブお
よびカーボン繊維から選択される請求項1または2に記
載のチューブ。

【請求項4】 導電性化合物が窒素吸着表面積が500
m²/g以下のカーボンブラックである請求項3に記載
のチューブ。

【請求項5】 窒素吸着表面積が100m²/g以下で
ある請求項4に記載のチューブ。

【請求項6】 内側層のトリブロックコポリマーABC
がポリ(メチルメタクリレート-b-ブタジエン-b-
スチレン)である請求項1～5のいずれか一項に記載の
チューブ。

【請求項7】 内側層のトリブロックコポリマーの数平
均分子量(Mn)が20,000g・mol⁻¹以上、好
ましくは50,000～200,000g・mol⁻¹で
ある請求項1～6のいずれか一項に記載のチューブ。

【請求項8】 内側層での下記成分が下記比率(重量
%)を有する請求項1～7のいずれか一項に記載のチュ
ーブ:

フルオロポリマー 65%～97%

導電性化合物 0%～25%

トリブロックコポリマーABC 3%～15%

【請求項9】 下記比率(重量%)を有する請求項8に
記載のチューブ:

フルオロポリマー 65%～92%

導電性化合物 5%～25%

トリブロックコポリマーABC 3%～15%

【請求項10】 内側層が2層から成り、その一層が導
電性化合物を含み、他方の層は導電性化合物を含まない
請求項1～9のいずれか一項に記載のチューブ。

【請求項11】 内側層と結合層との間、結合材が無い
場合には内側層と加硫エラストマー層との間に、別のフ
ルオロポリマーの層がある請求項1～10のいずれか一
項に記載のチューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は加硫エラストマーと
フルオロポリマーとをベースにしたチューブ、特にフル
オロポリマーの内側層と加硫エラストマーの外層とを有
するチューブに関するものである。本発明のチューブは
車両のタンクから噴射装置への燃料の輸送、エアコンデ
ィション回路や冷却液の輸送、燃料電池用の流体の輸
送に有用である。

【0002】

【従来の技術】欧州特許第683725号には、PVDF
(ポリフッ化ビニリデン)の内側層と、共押出しされ
た結合剤と、加硫エラストマーの外層とで構成されるチ
ューブが開示されている。このチューブは腐食性化学流
体に対する耐久性が良く、多くの流体、特にガソリンお
よびエアコン回路用流体に対するバリアー性に優れると
いう利点がある。しかし、このチューブは低温で脆くな
るという欠点がある。PVDFの衝撃強度を良くする
と、PVDFの耐薬品性およびバリアー性が損なわれ
る。

【0003】また、チューブの内側PVDF層上での溶
剤の摩擦によって静電荷が発生、蓄積し、放電(火花)
によって溶剤が発火して破壊的な結果(爆発)となる
ことがあるため、PVDF層を導電性にすることも要求
されている。すなわち、構成部品を導電性にすることが
要求される。ポリマー材料または樹脂の表面抵抗率を低
くするために、カーボンブラック、スチール繊維、金、
銀またはニッケルで金属化した粒子(繊維、薄片、ボー
ル)等の導体および/または半導体を組み合わせること
は知られている。これらの材料の内では経済的理由およ
び使いやすさから特にカーボンブラックが用いられてい
る。カーボンブラックは導電特性の他に、タルク、チョ
ークまたはカオリン等と同じの充填材の役目もする。し
かし、充填材の含有率を上げるとポリマー/充填材混合
物の粘度が上昇するという事は当業者であれば理解で
きる。

【0004】また、充填材含有率を上げると充填材含有
ポリマーの曲げ弾性率が上昇し、衝撃強度が低下する。
これらの現象はVan Nostrand Reinhold 社発行 (ISBN 0
-442-25372-9)、H.S. Katz および J. V. Milewski 編
の「Handbook of Fillers and Reinforcements for Pla

stics」に記載されている。充填材一般についてはこの文献の第2章、第2節に、カーボンブラックについては第16章、第6節に詳細に説明されている。Akzo Nobel社の技術報告書「Ketjenblack EC-BLACK 94/01」に記載のカーボンブラックの電気特性の説明によると、配合物の抵抗率は臨界カーボンブラック含有率(percolation(浸透)閾値とよばれる)に達すると急激に低下する。カーボンブラック含有率がさらに増加すると抵抗率は急激に低下して安定水準(プラトー領域)に達する。従って、計測ミスが化合物の抵抗率にわずかな影響しか与えないプラトー領域で各樹脂を使用するのが好ましい。

【0005】P V D Fは多軸衝撃特性が脆いという挙動を示す。カーボンブラックのような添加物を加えて導電性にするとともに脆くなる。P V D Fの衝撃強度特性を改良する他の方法の多くは「コアシェル」タイプの形態をした軟質エラストマー相をP V D Fマトリクス中に入れる方法である。この方法の主たる欠点は耐薬品性が大きく低下することである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、フルオロポリマーの内側層と加硫エラストマーの外側層とを有するチューブの内側層を構成するフルオロポリマーに、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリメチルメタクリレートのようなトリブロックコポリマーを加えると、帯電防止特性を有する内側層のフルオロポリマーの耐薬品性を維持したまま、衝撃強度が非常に優れたチューブが得られるということを発見した。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、半径方向で内側から外側に向かって下記の層1)~3)を有するチューブを提供する：

- 1) 循環流体と接触する内側層、
- 2) 任意成分の結合層および
- 3) 加硫エラストマー層、

上記内側層は(i)フルオロポリマーと、(ii)必要に応じて添加される導電性化合物と、(iii)トリブロックコポリマーA B Cとからなり、上記の3つのブロックA、BおよびCはこの順番で結合され、各ブロックはホモポリマーまたは2種以上のモノマーから得られるコポリマーであり、ブロックAはブロックBに、ブロックBはブロックCにそれぞれ共有結合で結合されるか中間分子を介して結合され、この中間分子は共有結合によって一つのブロックに結合し、別の共有結合によって他のブロックに結合され、ブロックAはフルオロポリマーと相溶性があり、ブロックBはフルオロポリマーと非相溶性で且つブロックAとも非相溶性であり、ブロックCはフルオロポリマー、ブロックAおよびブロックBと非相溶性である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の第2の実施態様では、内

側層が2層から成り、その一方の層は導電性化合物を含み、他方の層は導電性化合物を含まない。循環流体と接触する層が導電性化合物を含むのが有利である。本発明の第3の実施態様では、内側層と結合層との間、結合材が無い場合は内側層と加硫エラストマー層との間に、他のフルオロポリマーの層がある。本発明の上記第2および第3の実施態様は同じチューブに同時に存在することができる。

【0009】本発明のチューブは下記のような多くの利点を有する：

- 1) 低温(-40℃)で耐衝撃性がある。
- 2) 帯電防止特性を付与できる。
- 3) 耐化学薬品性に優れ、腐食性流体を輸送することができる。
- 4) ガソリンおよび空調液体等の多くの流体に対してバリア性がある。

5) きれいである。すなわち、内側層はオリゴマーや可塑性等の移行性物質を全く含まないため、チューブ内を循環する流体がそうした物質を同伴して、循環路上に設置された装置を閉塞させる危険が無い。トリブロックコポリマーA B Cとフルオロコポリマーとが安定したポリマー混合物を構成し、この混合物に任意成分として添加した導電性化合物が移行することはない。

【0010】本発明チューブは溶融状態の各層を同軸流に形成する共押しヘッドを備えた共押し機を用いて製造することができる。この方法自体は公知である。得られたチューブは加熱トンネルまたはオープンを通してエラストマーを加硫(架橋)する。チューブ形成前に加硫が起して押し機を閉塞させないようにするために、共押し中のエラストマー流の温度を十分に低い温度(一般に約80℃~120℃)に維持する共押しヘッドを用いることが好ましい。共押しでエラストマー層を含まないチューブを作り、その後、「被覆装置」または「クロスヘッド」装置を用いてチューブにエラストマー層を被覆し、加熱トンネルまたはオープンに通してエラストマーを加硫(架橋)することもできる。

【0011】フルオロポリマーとは、重合可能なビニル基を含み、このビニル基に直接結合した少なくとも一つのフッ素原子、フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を有する化合物の中から選択される少なくとも一種のモノマーを鎖中に有する任意のポリマーを意味する。

【0012】モノマーの例としてはフッ化ビニル；フッ化ビニリデン(VF2)；トリフルオロエチレン(VF3)；クロロトリフルオロエチレン(CTFE)；1,2-ジフルオロエチレン；テトラフルオロエチレン(TFE)；ヘキサフルオロプロピレン(HFP)；ペルフルオロ(メチルビニル)エーテル(PMVE)、ペルフルオロ(エチルビニル)エーテル(PEVE)およびペルフルオロ(プロピルビニル)エーテル(PPVE)等

のペルフルオロ(アルキルビニル)エーテル; ペルフルオロ(1, 3-ジオキソール); ペルフルオロ(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)(PDD); 式 $CF_2=CFOCF_2(CF_2)_nOCF_2X$ (ここで、Xは SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN または CH_2OPO_3H) の化合物; 式 $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$ の化合物; 式 $F(CF_2)_nCH_2OCF=CF_2$ (ここで、nは1, 2, 3, 4または5) の化合物; 式 $R1CH_2OCF=CF_2$ (ここで、R1は水素または $F(CF_2)_z$ であり、zは1, 2, 3または4) の化合物; 式 $R3OCF=CH_2$ (ここで、R3は $F(CF_2)_z$ であり、zは1, 2, 3または4) の化合物; ペルフルオロブチルエチレン(PFBE); 3, 3, 3-トリフルオロプロペンおよび2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンを挙げることができる。

【0013】フルオロポリマーはホモポリマーでもコポリマーでもよく、エチレン等の非フルオロモノマーを含んでいてもよい。フルオロポリマーは下記の中から選択するのが有利である:

1) フッ化ビニリデン(VF2)のホモポリマーと、好ましくは少なくとも50重量%のVF2を含むそのコポリマー。モノマーはクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、トリフルオロエチレン(VF3)およびテトラフルオロエチレン(TFE)から選択される。

2) トリフルオロエチレン(VF3)のホモポリマーおよびコポリマー、

3) クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)および/またはエチレン(必要に応じてVF2および/またはVF3をさらに含むことができる)の残基を結合したコポリマー、特にターポリマー。

【0014】フルオロポリマーはポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)のホモポリマーであるのが好ましい。このPVDFは100 Pa・s~2000 Pa・sの粘度を有するのが有利である。この粘度は細管レオメーターを用いて100/秒の剪断速度で230°Cで測定する。このPVDFは押出し成形および射出成形に特に適している。PVDFの粘度(細管レオメーターを用いて100/秒の剪断速度で230°Cで測定)は300 Pa・s~1200 Pa・sの範囲であるが好ましい。カイナール(Kynar) 710または720(登録商標)の名称で市販のPVDFが特に適している。

【0015】導電性化合物とは電気の導体であり、例えば金属やカーボンをベースにした化合物が挙げられる。カーボンをベースにした化合物の例としてはグラファイト、カーボンブラック、カーボンナノチューブおよび炭素繊維が挙げられる。複数の導電性要素を用いても本発明から逸脱するものではない。使用可能なカーボンペー

スの化合物はChem Tec Publishing(1999年)出版のHandbook of Fillersの第2版の第62頁、第2.

1. 2節、92頁の第2. 1. 3. 3節および第184頁の第2. 2. 2節に記載されている。導電性化合物はカーボンブラックから選択するのが有利である。カーボンブラックは半導体ブラックでも導体ブラックでもよい。このカーボンブラックのBET表面積は小さい。使用可能なカーボンブラックの中でMMMカーボン社製のカーボンが特に好ましい。選択するカーボンブラックは窒素吸着表面積が500 m²/g以下のものである。このカーボンブラックの窒素吸着表面積は100 m²/g以下であるのが有利である。各種カーボンブラックの中でEnsa co 250(登録商標)を用いるのが好ましい。

【0016】トリブロックコポリマーABCすなわち少なくとも3つのブロックA、BおよびCのブロックを含むコポリマーは、少なくとも1つまたは複数のモノ共有結合によってブロックAがブロックBに結合し、ブロックBがブロックCに結合したものである。ブロックAとブロックBとの間および/またはブロックBとブロックCとの間に複数の共有結合を有する場合には、2つのブロックを互いに連結させる単一の単位または複数の単位が存在してもよい。単一単位はトリブロックの合成に用いられるいわゆる改質モノマー(modifier monomer)に由来するものにすることができる。複数単位の場合の鎖は少なくとも2つの異なるモノマーから成るブロックまたはランダムな一連のモノマーからなるオリゴマーでもよい。このオリゴマーがブロックAをブロックBに結合し、同じオリゴマーまたは別のオリゴマーがブロックBをブロックCに結合してもよい。

【0017】コポリマーABCのブロックAは、このブロックと同じポリマーA(すなわちブロックBまたはCが無いポリマー)が溶融状態でこの樹脂と相溶性がある場合、フルオロポリマーと相溶性があると見なされる。同様に、ブロックA、Bと同じポリマーA、Bが相溶性である場合に、ブロックA、Bは相溶性があると見なされる。一般に「2つのポリマーが相溶性である」とは溶融状態で一方が他方に溶解するか、全体的に混和することを意味する。そうでない場合、ポリマーまたはブロックは非相溶性であるという。2つのポリマーの混合エンタルピーが小さければ小さいほど相溶性は大きくなる。場合によってはモノマー間に固有の相互作用があって、それが対応するポリマーに対する負の混合エンタルピーになる。本発明では混合エンタルピーが負またはゼロである相溶性ポリマーを用いるのが好ましい。

【0018】しかし、全てのポリマーの混合エンタルピーを従来法で測定することはできないので、例えば捻れ粘弾性または振動粘弾性測定または示差熱分析で間接的に相溶性を決定するしかない。相溶性ポリマーでは混合物に2つのTg値が検出される。2つのTg値の少なくとも一方は純粋な化合物のTg値と異なり、その温度範

囲は2つの純粋な化合物の T_g 値の間にある。完全混和性のある2つのポリマーには1つの T_g 値しかない。濁度測定、光散乱法または赤外線測定等の他の実験方法を用いてポリマーの相溶性を証明することもできる(L. A. Utracki, Polymer Alloys and Blends, pp64-117)。

【0019】混和性または相溶性のあるポリマーは文献に報告されている。例えば"J. Brandup and E. H. Immergut: Polymer Handbook, 3rd edition, Wiley & Sons 1979, New York 1989, pp. VI/348-VI/364"; "O. Olabisi, L. M. Robeson and M.T. Shaw: Polymer Miscibility, Academy Press, New York 1979, pp 215-276"; L. A. Utracki: Polymer Alloys and Blends, Hanser Verlag, Munich 1989"が参照される。これらの参考文献リストは説明のために挙げられたものであって、全てを網羅しているわけではない。

【0020】ブロックAはアルキル(アルキル)アクリレートホモポリマーおよびコポリマー、例えばメチルメタクリレート(MMA)および/またはメチルまたはエチルアクリレートおよび/または酢酸ビニルから選択するものが有利である。ブロックAはポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)であるのが有利である。このPMMAはシンジオタクチックで、示差熱分析で測定したそのガラス遷移温度 T_g は+120℃~+140℃であるのが好ましい。ブロックBの T_g は0℃以下、好ましくは-40℃以下であるのが有利である。

【0021】エラストマーブロックBを合成するのに用いるモノマーはブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよび2-フェニール-1,3-ブタジエンから選択されるジエンにすることができる。ブロックBはポリ(ジエン)、特にポリ(ブタジエン)、ポリ(イソプレン)およびこれらのランダムコポリマーあるいは部分的または全体的に水素化されたポリ(ジエン)から選択するのが有利である。有利なポリブタジエンは T_g 値が低く、例えばポリ(1,2-ブタジエン)の T_g 値(約0℃)より低い T_g 値(約-90℃)を有するポリ(1,4-ブタジエン)である。ブロックBは水素化されていてもよい。この水素化は一般的な方法で行う。

【0022】エラストマーブロックBを合成するのに用いるモノマーは下記のようなアルキル(メタ)アクリレートでもよい(以下、アクリレートの T_g 値を括弧内に示す):エチルアクリレート(-24℃)、ブチルアクリレート(-54℃)、2-エチルヘキシルアクリレート(85℃)、ヒドロキシエチルアクリレート(-15℃)および2-エチルヘキシルメタクリレート(-10℃)。ブチルアクリレートを用いるのが有利である。これらのアクリレートはブロックA、Bは非相溶性であるという条件から、ブロックAのアクリレートとは相違している。ブロックBは主にポリ(1,4-ブタジエン)で構成するの

が好ましい。ブロックCはブロックBの $T_{g(c)}$ より高いガラス遷移温度 $T_{g(c)}$ または融点 $T_{f(c)}$ を有するのが好ましい。この特性から同じ使用温度 T_p でブロックCはガラス状または部分結晶状になり、ブロックBはエラストマー状になることができる。

【0023】本発明では、ブロックBが所定の T_g を有し且つ材料または混合物から得られる物品の使用温度でB-ブロックポリマーのエラストマーまたは可撓性状態となるようにブロックBの種類を選択することができる。これに対して、Cブロックポリマーは $T_{g(c)}$ より大きい $T_{g(c)}$ または T_f を有することができ、同じ使用温度で相対的に硬いガラス状態にすることができる。ブロックCはフルオロポリマー、ブロックAおよびブロックBと非相溶性であるので、材料内部に互いに離散した硬い相が形成され、材料中にナノ領域(nanodomain)が形成され、これは各ブロックBの一端部の領域でのアンカーの役目をする。各ブロックBの他端はフルオロポリマーとの親和性が高いブロックAに結合される。この高い親和性によってブロックBの第2端部領域に第2のアンカー点を得られる。

【0024】ブロックCはスチレンまたは α -メチルスチレンのホモポリマーまたはコポリマーから選択するのが有利である。アルキル(アルキル)アクリレート由来のブロックを含むトリブロックは陰イオン重合、例えば欧州特許出願第0,524,054号および第0,749,987号に記載の方法で製造することができる。トリブロックABCはポリ(メチルメタクリレート-B-ブタジエン-B-スチレン)であるのが好ましい。トリブロックコポリマーABCは合成副生成物としてジブロックコポリマーB-C(場合によってはさらにホモポリマーC)を含んでいてもよい。このトリブロックコポリマーABCはその合成副生成物としてジブロックコポリマーA-B(場合によってはさらにホモポリマーA)を含んでいてもよい。

【0025】すなわち、ブロックA、BおよびCの種類に応じて、ブロックAをブロックBに結合させ、次にブロックCに結合させるか、逆にブロックCをブロックBに結合させ、次にブロックAに結合させてトリブロックコポリマーを合成するのが好ましい。ブロックAはフルオロポリマーと相溶性のあるブロックである(定義から)。トリブロックコポリマーABCはABA型またはCBC型の星形または対称的な直鎖ブロックコポリマーを含むことができる。合成副生成物すなわちホモポリマーA、CまたはブロックコポリマーAB、BC、ABAおよびCBCの全重量はトリブロックABCの重量の2倍以下にするのが有利である。この重量はトリブロックABCコポリマーの重量の1倍以下、さらには0.5倍以下であるのが好ましい。さらに、副生成物は主としてジブロックBCであり、BCの重量はABC75~65重量部に対して25~35重量部、有利にはABC70

重量部に対して30重量部にする。

【0026】合成副生成物を含むトリブロックコポリマーの数平均分子量(Mn)は20,000g・mol⁻¹以上、好ましくは50,000~200,000g・mol⁻¹である。合成副生成物を含むトリブロックコポリマーABCは下記で構成するのが有利である：

- 1) 20~93重量部、好ましくは30~70重量部のブロックA、
- 2) 5~68重量部、好ましくは10~40重量部のブロックB、
- 3) 2~65重量部、好ましくは5~40重量部のブロックC

トリブロックの場合、ジブロックまたはホモポリマー等の合成で生じる副生成物は本発明配合物の機械特性に有害ではないということを本出願人は確認している。

【0027】内側層(すなわちフルオロポリマー、導電性化合物およびトリブロックコポリマーABC(合成副生成物を含んでもよい))の混合物は下記を下記重量%で含むのが有利である(合計は100重量%)：65%~97%のフルオロポリマー、0%~25%の導電性化合物、3%~15%のトリブロックコポリマーABC。導電性のある内側層の場合の組成物は下記重量%にすることができる(合計は100重量%)：65%~92%、有利には70%~85%のフルオロポリマー、5%~25%、有利には10%~20%の導電性化合物、3%~15%、有利には5%~10%のトリブロックコポリマーABC。

【0028】結合層としては、内側層と加硫エラストマーとを接着させることができる任意の化合物が挙げられる。例えばフルオロポリマーとPMMAとの混合物(場合によってはさらにコアシェル型のアクリルエラストマーを含むことができる)が挙げられるが、PMMAは共重合した(メタ)アクリル酸を含むことができる。この結合剤は米国特許第5,242,976号に開示されている。さらに、イミド化によって改良されたポリ(メタ)アクリレート(場合によってはさらにフルオロポリマーを含むことができる)をベースにした混合物も挙げることができる。この混合物は米国特許第5,939,492号、第6,040,025号、第5,795,939号および第0,726,926号に開示されている。

【0029】加硫エラストマー層は、本発明を実施するのに適した加硫合成エラストマーまたは天然エラストマーであり、当業者に周知のものである。本発明の定義では「エラストマー」という用語は複数のエラストマーの混合物でもよい。こうしたエラストマーまたはエラストマー混合物の100℃での圧縮率(deformation remanet e a la compression, D.R.C.)は50%以下、一般的には5%~40%、好ましくは30%以下である。

【0030】これらのエラストマーの中では天然ゴム、シス2重結合の含有率が高いポリイソブレン、スチレン

／ブタジエンコポリマーをベースとする重合乳化物、ニッケル、コバルト、チタニウムまたはネオジム触媒を用いて得られるシス2重結合の含有率が高いポリブタジエン、ハロゲン化エチレン／プロピレン／ジエンターポリマー、ハロゲン化ブチルゴム、スチレン／ブタジエンブロックコポリマー、スチレン／イソプロペンブロックコポリマー、上記ポリマーのハロゲン化物、アクリロニトリル／ブタジエンコポリマー、アクリルエラストマー、フルオロエラストマー、クロロブレンおよびエピクロヒドリンゴムが特に挙げられる。

【0031】本発明のチューブに結合層が無い場合、官能化エラストマー、アクリレート基を有するエラストマー、ハロゲン化エラストマーおよびエピクロヒドリンゴムの中からエラストマーを選択することが推奨される。官能化エラストマーの官能基はカルボン酸または無水カルボン酸官能基が有利である。上記エラストマーがカルボン酸基または前記の酸無水物基を含まない場合(大抵の場合含まれていない)には、公知の方法でエラストマーに前記の基をグラフトするか、エラストマー混合物を例えばアクリル酸等のアクリル基を含むエラストマーと混合して前記の基を入れることができる。加硫エラストマーのカルボン酸または無水カルボン酸の含有率はエラストマーに対して0.3重量%~10重量%であるのが好ましい。

【0032】同様に、アクリレート基や官能基を有さず、ハロゲン化されておらず、エピクロヒドリンゴムではないエラストマーを、官能化エラストマー、アクリレート基を含むエラストマー、ハロゲン化エラストマーおよびエピクロヒドリンゴムから選択される少なくとも1つのエラストマーと混合することもできる。前記エラストマーは下記の群の中から選択することができる：カルボキシ化ニトリルエラストマー、アクリルエラストマー、カルボキシ化ポリブタジエン、グラフト化エチレン／プロピレン／ジエンターポリマーまたはこれらのポリマーと、同じエラストマーでグラフトされていないもの、例えば単独または混合物のニトリルゴム、ポリブタジエンおよびエチレン／プロピレン／ジエンターポリマーとの混合物。

【0033】本発明に適した加硫系は当業者に周知であり、1つの特定の形式の加硫系に限定されるものではない。エラストマーが不飽和モノマー(ブタジエン、イソブレン、ビニリデンノルボルネン等)をベースにする場合には下記の4種の加硫系が挙げられる：

- 1) ジチオカーバメートの金属塩(亜鉛、テルル等、ジメチルジチオカーバメート)、スルフェルアミド等の一般的な加硫促進剤と組み合わされた硫黄で構成される硫黄系。この系にはステアリン酸と組み合わされた酸化亜鉛が含まれている。
- 2) ブリッジとして用いられる硫黄の大部分が前記の有機硫黄化合物等の硫黄含有分子に由来する硫黄供与体

系。

3) 塩化第1錫または酸化亜鉛等の加硫促進剤と組み合わせられ、ハロゲン化可能な2官能化ホルムアルデヒド-フェノール樹脂で構成されるフェノール樹脂系。

4) ベルオキシド系。任意のフリーラジカル供与体(ジクミルベルオキシド等)が酸化亜鉛およびステアリン酸と組み合わせて用いられる。

【0034】アクリル系エラストマー(酸、エポキシ官能基または架橋可能な任意の他の反応性官能基を有するポリブチルアクリレート)の場合には、一般的なジアミンベースの架橋剤(オルトトルイジルグアニジン、ジフェニルグアニジン等)が用いられる、或いはブロックジアミン(ヘキサメチレンジアミンカーバメート等)が用いられる。カーボンブラック、シリカ、カオリン、アルミナ、クレー、タルク、チョーク等の充填剤を添加してエラストマー配合物の所定の特性(例えば機械特性)を改良、変質させてもよい。これらの充填剤はシラン、ポリエチレングリコール、その他の任意の結合分子で表面処理されていてもよい。一般に、充填剤の含有率はエラス*

トマー100部につき5~100重量部である。さらに、ガソリン由来の鉱油、フタル酸エステルまたはセバシン酸エステル等の可塑剤、低質量のポリブタジエン(場合によってはカルボキシ化されていてもよい)等の液状の重合性可塑剤および当業者に周知の他の可塑剤を用いて配合物を柔軟にすることもできる。

【0035】エラストマー層の内側層または結合層に対する分離抵抗力に対する特性が良くなるような速度でエラストマーの架橋が完する加硫剤の組み合わせを用いるのが好ましい。本発明のチューブの外径は8mm~25cmにすることができる。内側層の厚さは15μm~200μm、任意成分の結合層の厚さは5μm~100μmにすることができる。本発明の第3実施態様では、内側層と結合層との間、結合層が無い場合には、内側層と加硫エラストマー層との間に他のフルオロポリマー層を入れるが、このフルオロポリマー層は内側層に関して挙げたフルオロポリマーから選択する。このフルオロポリマーは、PVDFホモポリマーまたはコポリマーが有利である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

F 1 6 L 11/127

F 1 6 L 11/12

G

F ターム(参考) 3H111 AA02 BA15 BA32 CA53 CB04
CB05 CB14 CB22 DA05 DA08
DA09 DB08 DB09 DB10
4F100 AA37A AK17A AK17C AK17D
AK19A AK19C AK80A AK80C
AL09B AN01B AN02B BA02
BA03 BA04 BA07 BA10A
BA10B CA03B CA21A CB00
DA11 DG01A YY00A
4J002 BD12W BD13W BD14W BD15W
BD16W BE04W BP03X DA016
DA026 DA036 FA046 FD116
GF00

【外國語明細書】

1. Title of Invention

TUBE BASED ON VULCANIZED ELASTOMER AND FLUOROPOLYMER

2. Claims

1 Tube having in its radial direction, from the inside outwards:

1) a so-called inner layer intended to come into contact with a circulating fluid, the said inner layer comprising (i) a fluoropolymer, (ii) optionally an electrically conductive product and (iii) a triblock copolymer ABC, the three blocks A, B, and C being linked together in this order, each block being either a homopolymer or a copolymer obtained from two or more monomers, the block A being linked to the block B and the block B to the block C by means of a covalent bond or an intermediate molecule linked to one of these blocks via a covalent bond and to the other block via another covalent bond, and such that:

- block A is compatible with the fluoropolymer,
- block B is incompatible with the fluoropolymer and is incompatible with block A,
- block C is incompatible with the fluoropolymer, block A and block B,

2) optionally, a binder layer,

3) a layer of vulcanized elastomer.

2 Tube according to Claim 1, in which the fluoropolymer of the inner layer is a PVDF homopolymer or copolymer.

3 Tube according to Claim 1 or 2, in which the electrically conductive product of the inner layer is chosen from graphite, carbon black, carbon nanotubes and carbon fibres.

4 Tube according to Claim 3, in which the electrically conductive product is carbon black with a nitrogen adsorption surface of less than 500 m²/g.

5 Tube according to Claim 4, in which the surface area is less than 100 m²/g.

6 Tube according to any one of the preceding claims, in which the triblock copolymer ABC of the inner layer is poly (methyl methacrylate-*b*-butadiene-*b*-styrene).

7 Tube according to any one of the preceding claims, in which the number-average molecular mass (M_n) of the triblock copolymer ABC of the inner layer is greater than or equal to 20 000 g.mol⁻¹, and preferably between 50 000 and 200 000 g.mol⁻¹.

8 Tube according to any one of the preceding claims, in which the proportions are, by weight, in the inner layer:

65 to 97% of fluoropolymer,
0 to 25% of electrically conductive product,
3 to 15% of triblock copolymer ABC.

9 Tube according to Claim 8, in which the proportions are, by weight:

65 to 92% of fluoropolymer,
5 to 25% of electrically conductive product,
3 to 15% of triblock copolymer ABC.

10 Tube according to any one of the preceding claims, in which the inner layer itself consists of two layers, one containing an electrically conductive product and the other containing no electrically conductive product.

11 Tube according to any one of the preceding claims, in which a layer of fluoropolymer is provided between the inner layer and the binder layer or between the inner layer and the layer of vulcanized elastomer, if there is no binder.

3. Detailed Description of Invention

[Field of the invention]

The present invention relates to tubes based on vulcanized elastomer and fluoropolymer, and more particularly tubes with an inner layer made of fluoropolymer and an outer layer made of vulcanized elastomer. These tubes are useful, for example, in motor vehicles to convey fuel from the tank to the injection system, for the air conditioning circuit, for the coolant fluid and for transferring the fluids of a fuel cell.

[The prior art and the technical problem]

Patent EP 683725 discloses tubes consisting successively of an inner layer made of PVDF (polyvinylidene fluoride), a co-extrusion binder and an outer layer made of vulcanized elastomer. They have the advantage of having good resistance to corrosive chemical fluids and of being a barrier to many fluids, in particular motor fuel and the fluids used in air conditioning circuits. However, they may be fragile at low temperature. It is known how to improve the impact strength of PVDF, but this is at the expense of its chemical resistance and its barrier properties.

It has now been found that by adding a triblock copolymer such as poly(styrene)-poly(butadiene)-poly(methyl methacrylate) to the fluoropolymer which constitutes the inner layer of a tube having an inner layer made of fluoropolymer and an outer layer made of vulcanized elastomer, a tube is obtained whose inner layer conserves the chemical resistance of the fluoropolymer, and this tube has very good impact strength.

Furthermore, it is occasionally necessary for the PVDF layer to be conductive. The friction of a solvent on the PVDF inner layer of a tube may generate electrostatic charges, an accumulation of which may lead to an electric discharge (spark) capable of igniting the solvent, with catastrophic

consequences (explosion). Thus, it is necessary to make these components conductive.

It is also known practice to lower the surface resistivity of polymer materials or resins by incorporating therein conductive materials and/or semiconductors such as carbon black, steel fibres, carbon fibres, particles (fibres, plates or spheres) metallized with gold, silver or nickel. Among these materials, carbon black is more particularly used, for economic reasons and for its ease of use. Besides its specific electrical conductivity properties, carbon black behaves like a filler such as, for example, talc, chalk or kaolin. Thus, a person skilled in the art knows that when the filler content increases, the viscosity of the polymer/filler mixture increases. Similarly, when the filler content increases, the flexural modulus of the filler-containing polymer increases and its impact strength decreases. These known and predictable phenomena are discussed in detail in "Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics" edited by H.S. Katz and J.V. Milewski - Van Nostrand Reinhold Company - ISBN 0-442-25372-9, see in particular chapter 2, section II for fillers in general and chapter 18, section VI for carbon black in particular. As regards the electrical properties of carbon black, the technical report "Ketjenblack EC - BLACK 94/01" from the company Akzo Nobel indicates that the resistivity of the formulation falls very abruptly when a critical carbon black content, known as the percolation threshold, is reached. When the carbon black content increases further, the resistivity decreases rapidly until it reaches a stable level (plateau zone). For a given resin, it is thus preferred to work in the plateau zone, in which a metering error will have only a small effect on the resistivity of the compound.

PVDF has fragile multiaxial impact behaviour. The addition of an agent to make it electrically conductive, such as carbon black, makes it even more fragile. The various ways of improving the impact strength properties usually involve the incorporation of soft elastomeric phases which may have morphologies of "core-shell" types in a PVDF matrix. The major drawback of such a combination is the large decrease in its chemical resistance.

It has now been found that by adding a triblock copolymer such as poly(styrene)-poly(butadiene)-poly(methyl methacrylate) and an electrically conductive product to the fluoropolymer which constitutes the inner layer of a tube having an inner layer made of fluoropolymer and an outer layer made of vulcanized elastomer, a tube is obtained having an antistatic inner layer which conserves the chemical resistance of the fluoropolymer, and that this tube has very good impact strength.

[Brief description of the invention]

The present invention relates to a tube having in its radial direction, from the inside outwards:

1) a so-called inner layer intended to come into contact with a circulating fluid, the said inner layer comprising (i) a fluoropolymer, (ii) optionally an electrically conductive product and (iii) a triblock copolymer ABC, the three blocks A, B, and C being linked together in this order, each block being either a homopolymer or a copolymer obtained from two or more monomers, the block A being linked to the block B and the block B to the block C by means of a covalent bond or an intermediate molecule linked to one of these blocks via a covalent bond and to the other block via another covalent bond, and such that:

- block A is compatible with the fluoropolymer,
- block B is incompatible with the fluoropolymer and is incompatible with block A,
- block C is incompatible with the fluoropolymer, block A and block B,

2) optionally, a binder layer,

3) a layer of vulcanized elastomer.

According to a second form of the invention the inner layer itself consists of two layers, one containing an electrically conductive product and the other containing no electrically conductive product. Advantageously, the layer

which is in contact with the circulating fluid contains the electrically conductive product.

According to a third form of the invention a layer of fluoropolymer is provided between the inner layer and the binder layer or between the inner layer and the layer of vulcanized elastomer if there is no binder.

The second and third forms of the invention may exist simultaneously for the same tube.

The tubes of the invention have many advantages:

- they are impact-resistant under cold conditions (-40°C),
- they can be made antistatic,
- they have very good resistance to chemical products and can thus convey corrosive fluids,
- they are barriers to a great many fluids such as, for example, motor vehicle fuel and air conditioning fluids,
- they are clean, i.e. the inner layer contains essentially no products which may migrate, such as oligomers or plasticizers, and there is thus no risk that the fluid circulating in the tube might entrain these products, which could block the devices placed on the circuit of this fluid. Specifically, the triblock copolymer ABC and the fluoropolymer constitute a stable blend of polymers, and the optional electrically conductive product becomes inserted in this blend and does not migrate.

These tubes may be manufactured by co-extrusion, each layer being introduced in molten form with the aid of an extruder, in a co-extrusion head which produces concentric flows forming the tube. This technique is known per se. The tube is then treated in a heating tunnel or oven to vulcanize (crosslink) the elastomer. It is recommended during the co-extrusion to use a co-extrusion head in which the flow of elastomer remains at a sufficiently low temperature (generally of about from 80°C to 120°C) so as not to cause vulcanization before the formation of the tube and above all block the extruder. A tube not comprising the layer of elastomer may also be manufactured by co-

extrusion, and this tube may then subsequently be treated in a "coating" or "crosshead" device to coat the layer of elastomer. It then suffices, as above, to treat the tube in a heating tunnel or oven in order to vulcanize (crosslink) the elastomer.

[Detailed description of the invention]

As regards the fluoropolymer, any polymer is denoted which has in its chain at least one monomer chosen from compounds containing a vinyl group capable of opening to polymerize and which contains, directly attached to this vinyl group, at least one fluorine atom, a fluoroalkyl group or a fluoroalkoxy group.

Examples of monomers which may be mentioned include vinyl fluoride; vinylidene fluoride (VF2); trifluoroethylene (VF3); chlorotrifluoroethylene (CTFE); 1,2-difluoroethylene; tetrafluoroethylene (TFE); hexafluoropropylene (HFP); perfluoro(alkyl vinyl)ethers such as perfluoro(methyl vinyl)ether (PMVE), perfluoro(ethyl vinyl)ether (PEVE) and perfluoro(propyl vinyl)ether (PPVE); perfluoro(1,3-dioxole); perfluoro(2,2-dimethyl-1,3-dioxole) (PDD); the product of formula $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ in which X is SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN or $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$; the product of formula $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$; the product of formula $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ in which n is 1, 2, 3, 4 or 5; the product of formula $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ in which R1 is hydrogen or $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ and z is 1, 2, 3 or 4; the product of formula $\text{R}_3\text{OCF}=\text{CH}_2$ in which R3 is $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ - and z is 1, 2, 3 or 4; perfluorobutylethylene (PFBE); 3,3,3-trifluoropropene and 2-trifluoromethyl-3,3,3-trifluoro-1-propene.

The fluoropolymer may be a homopolymer or a copolymer, and may also comprise non-fluoro monomers such as ethylene.

The fluoropolymer is advantageously chosen from:

- Vinylidene fluoride (VF2) homopolymers and copolymers preferably containing at least 50% by weight of VF2, the copolymer being chosen from chlorotrifluoroethylene (CTFE), hexafluoropropylene (HFP), trifluoroethylene (VF3) and tetrafluoroethylene (TFE),

- trifluoroethylene (VF3) homopolymers and copolymers,
- copolymers, and in particular terpolymers, combining residues of chlorotrifluoroethylene (CTFE), tetrafluoroethylene (TFE), hexafluoropropylene (HFP) and/or ethylene units and optionally VF₂ and/or VF₃ units.

The fluoropolymer is preferably poly(vinylidene fluoride) (PVDF) homopolymer. The PVDF advantageously has a viscosity ranging from 100 Pa.s to 2000 Pa.s, the viscosity being measured at 230°C and at a shear rate of 100 s⁻¹ using a capillary rheometer. Specifically, these PVDFs are particularly suitable for extrusion and injection. The PVDF preferably has a viscosity ranging from 300 Pa.s to 1200 Pa.s, the viscosity being measured at 230°C and at a shear rate of 100 s⁻¹, using a capillary rheometer.

Thus, the PVDFs sold under the brand name Kynar® 710 or 720 are entirely suitable for this formulation.

As regards the electrically conductive product, these are all conductors of electricity. Examples which may be mentioned are metals and carbon-based products. Examples of carbon-based products which may be mentioned are graphite, carbon black, carbon nanotubes and carbon fibres. It would not constitute a departure from the context of the invention to use several electrically conductive components. The carbon-based products which may be used are described in Handbook of fillers 2nd Edition published by Chem Tec Publishing 1999 page 62 § 2.1.22, page 92 § 2.1.33 and page 184 § 2.2.2.

The electrically conductive product is advantageously chosen from carbon blacks: the carbon blacks may be semiconductor blacks or conductor blacks, these carbon blacks having a small BET surface area. Among the carbon blacks which may be used, those from the company MMM Carbon are particularly satisfactory. The blacks which will be selected in particular are those whose nitrogen adsorption surface is less than 500 m²/g. These carbon blacks advantageously have a nitrogen adsorption surface of less than 100 m²/g. Among these different types, Ensaco® 250 is particularly suitable for use.

As regards the triblock copolymer ABC, the block copolymer comprising at least three blocks A, B and C is such that block A is linked to block B and block B to block C by means of one or more covalent single bonds.

In the case of several covalent bonds, between block A and block B and/or between block B and block C, there may be a single unit or a chain of units serving to join the blocks together. In the case of a single unit, this unit may originate from a so-called modifier monomer used, in the synthesis of the triblock copolymer. In the case of a chain of units, this chain may be an oligomer resulting from a chain of monomer units of at least two different monomers in an alternating or random order. Such an oligomer may link block A to block B and the same oligomer or a different oligomer may link block B to block C.

Block A of a copolymer ABC is considered as being compatible with the fluoropolymer if the polymer A which is identical to this block (i.e. without blocks B or C) is compatible with this resin in molten form. Similarly, the blocks A and B are considered as being incompatible if the polymers A and B which are identical to these blocks are incompatible. In general, the expression "compatibility between two polymers" means the ability of one to dissolve in the other in molten form, or their total miscibility. In the opposite case, the polymers or blocks are said to be incompatible.

The lower the heat of blending of two polymers, the greater their compatibility. In certain cases, there is a favourable specific interaction between the monomers, which is reflected by a negative heat of blending for the corresponding polymers. In the context of the present invention, it is preferred to use compatible polymers whose heat of blending is negative or zero.

However, the heat of blending cannot be measured conventionally for all polymers, and thus the compatibility can only be determined indirectly, for example by viscoelastic analysis measurements in torsion and in oscillation, or alternatively by differential calorimetric analysis. For compatible polymers, 2 Tg values may be detected for the blend: at least one of the two Tg values is different from the Tg values of the pure compounds and is in the range of temperatures between the two Tg values of the pure compounds. The blend of two fully miscible polymers has only one Tg value.

Other experimental methods may be used to demonstrate the compatibility of polymers, such as turbidity measurements, light-scattering

measurements or infrared measurements (L.A. Utracki, Polymer Alloys and Blends, pp 64-117).

Miscible or compatible polymers are listed in the literature: see, for example, J. Brandrup and E.H. Immergut : Polymer Handbook, 3rd Edition, Wiley & Sons 1979, New York 1989, pp. VI/348 to VI/364; O. Olabisi, L.M. Robeson and M.T. Shaw: Polymer Miscibility, Academic Press, New York 1979, pp. 215-276; L.A. Utracki: Polymer Alloys and Blends, Hanser Verlag, Munich 1989. The lists featured in these references are given for illustrative purposes and, needless to say, are not exhaustive.

The block A is advantageously chosen from alkyl (alkyl)acrylate homopolymers and copolymers and, for example, methyl methacrylate (MMA) and/or methyl or ethyl acrylate and/or those derived from vinyl acetate. The block A is advantageously poly(methyl methacrylate) (PMMA). This PMMA is preferably syndiotactic and its glass transition temperature $T_{g(A)}$, measured by differential thermal analysis, is from +120°C to +140°C.

The T_g value of B is advantageously less than 0°C and preferably less than -40°C.

The monomer used to synthesize the elastomeric block B may be a diene chosen from butadiene, isoprene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene and 2-phenyl-1,3-butadiene. B is advantageously chosen from poly(dienes), in particular poly(butadiene), poly(isoprene) and random copolymers thereof, or alternatively from partially or totally hydrogenated poly(dienes). Among the polybutadienes that are advantageously used are those whose T_g value is lowest, for example poly(1,4-butadiene) whose T_g value (of about -90°C) is lower than that of poly(1,2-butadiene) (of about 0°C). The blocks B may also be hydrogenated. This hydrogenation is carried out according to the usual techniques.

The monomer used to synthesize the elastomeric block B may also be an alkyl (meth)acrylate, and the following T_g values in parentheses are obtained according to the name of the acrylate: ethyl acrylate (-24°C), butyl acrylate (-54°C), 2-ethylhexyl acrylate (-85°C), hydroxyethyl acrylate (-15°C) and 2-ethylhexyl methacrylate (-10°C). Butyl acrylate is advantageously used.

The acrylates are different from those of the block A in order to comply with the condition of B and A being incompatible.

The blocks B preferably consist mainly of poly(1,4-butadiene).

The block C preferably has a glass transition temperature $Tg(C)$ or a melting point $Tf(C)$ which is greater than the $Tg(B)$ of the block B. This characteristic gives the possibility of the block C being in vitreous form or in a partially crystalline form and the block B in elastomeric form, for the same working temperature Tp .

According to the present invention, it is possible to select the nature of the blocks B so as to have a certain given $Tg(B)$ value and thus, at the working temperature Tp of the material or object formed from the blend, to have these B-block polymers in elastomeric or flexible form. On the other hand, since the C-block polymers may have a $Tg(C)$ value or a Tf which is greater than the $Tg(B)$ value, they may be in a relatively rigid vitreous form at the same working temperature.

As the blocks C are incompatible with the fluoropolymer, the blocks A and the blocks B, they form a discrete rigid phase inside the material, forming nanodomains included in the material and serving as anchors in the zone of one of the ends of each block B. The other end of each block B is linked to a block A which has high affinity with the fluoropolymer. This high affinity affords a second anchor in the zone of the second end of the block B.

The block C is advantageously chosen from homopolymers or copolymers of styrene or α -methylstyrene.

The triblocks which contain blocks derived from alkyl (alkyl)acrylate may be prepared in particular by anionic polymerization, for example according to the processes disclosed in patent applications EP-A-524 054 and EP-A-0 749 987.

The triblock copolymer ABC is preferably poly(methyl methacrylate-*b*-butadiene-*b*-styrene).

The triblock copolymer ABC may contain, as side products of its synthesis, a diblock copolymer B-C and possibly the homopolymer C. The

triblock copolymer ABC may also contain, as side products of its synthesis, a diblock copolymer A-B and possibly the homopolymer A.

Specifically, the synthesis of a triblock copolymer is preferably carried out by successively combining block A with block B and then with block C or, conversely, block C with block B and then with block A, depending on the nature of the three blocks A, B and C, block A being by definition the block which is compatible with the fluoropolymer. The triblock copolymer ABC may also contain starburst or symmetrical linear block copolymers of the type ABA or CBC.

The total amount by weight of the synthesis side products, i.e. of these homopolymers A and C or block copolymers AB, BC, ABA and CBC is advantageously less than twice the amount of triblock ABC. This amount is preferably less than once and better still less than 0.5 times the amount of triblock copolymer ABC. More specifically, the side products are essentially the diblock copolymer BC, the amount of BC possibly being between 25 and 35 parts by weight per 75 to 65 parts, respectively, of ABC and is advantageously about 30 parts per 70 parts of ABC.

The number-average molecular mass (M_n) of the triblock copolymer, including the synthesis side products, is greater than or equal to 20 000 g.mol⁻¹, and preferably between 50 000 and 200 000 g.mol⁻¹. The triblock copolymer ABC, including the side products, advantageously consists of:

- from 20 to 93 parts and preferably from 30 to 70 parts by weight of blocks A,
- from 5 to 68 parts and preferably from 10 to 40 parts by weight of blocks B,
- from 2 to 65 parts and preferably from 5 to 40 parts by weight of blocks C.

The Applicant has found that, in the case of triblock copolymers, the side products derived from the synthesis, such as the diblock copolymers or the homopolymers, were not harmful to the mechanical properties of the blend.

The inner layer, i.e. the blend of the fluoropolymer, the electrically conductive product and the triblock copolymer ABC, possibly with the side products from the synthesis of the triblock copolymer, advantageously contains, by weight (the total being 100%):

65 to 97% of fluoropolymer,
0 to 25% of electrically conductive product,
3 to 15% of triblock copolymer ABC.

As regards a conductive inner layer, its composition by weight may be, the total being 100%:

65 to 92% and advantageously 70 to 85% of fluoropolymer,
5 to 25% and advantageously 10 to 20% of electrically conductive product,
3 to 15% and advantageously 5 to 10% of triblock copolymer ABC.

As regards the binder layer, any product which allows adhesion between the inner layer and the layer of vulcanized elastomer is thus denoted. Examples which may be mentioned are blends of fluoropolymer, PMMA and optionally of acrylic elastomer of the core-shell type; the PMMA may comprise copolymerized (meth)acrylic acid. These binders are disclosed in patent US-A-5 242 976. Mention may also be made of blends based on poly(meth)acrylates modified by imidation and optionally containing a fluoropolymer; they are disclosed in patents US-A-5 939 492, US-A-6 040 025, US-A-5 795 939 and EP-A-0 726 926.

As regards the layer of vulcanized elastomer, the vulcanizable synthetic or natural elastomers which are suitable for carrying out the present invention are well known to those skilled in the art, in the definition of the present invention the term "elastomer" meaning that it may consist of blends of several elastomers.

These elastomers or blends of elastomers have a compression set at 100°C of less than 50%, generally between 5% and 40% and preferably less than 30%.

Among these elastomers, mention may be made of natural rubber, polyisoprene with a high content of cis double bonds, a polymerized emulsion based on styrene/butadiene copolymer, a polybutadiene with a high content of cis double bonds obtained by nickel, cobalt, titanium or neodymium catalysis, a halogenated ethylene/propylene/diene terpolymer, a halogenated butyl rubber,

a styrene/butadiene block copolymer, a styrene/isopropene block copolymer, halogenated products of the above polymers, an acrylonitrile/butadiene copolymer, an acrylic elastomer, a fluoroelastomer, chloroprene and epichlorohydrin rubbers.

If the tube of the invention comprises no binder layer, it is recommended that the elastomer should be chosen from functionalized elastomers, elastomers with acrylate units, halogenated elastomers and epichlorohydrin rubbers. As regards functionalized elastomers, this function is advantageously a carboxylic acid or carboxylic acid anhydride function. When the elastomers mentioned above comprise no carboxylic acid radicals or anhydride radicals of the said acids (which is the case for most of them), the said radicals will be provided by grafting, in a known manner, of the elastomers mentioned above or by blends of elastomers, for example with elastomers containing acrylic units such as acrylic acid. The abovementioned vulcanizable elastomers preferably comprise a weight content of carboxylic acid or dicarboxylic acid anhydride radicals of between 0.3% and 10% relative to the said elastomers.

Similarly, it is possible to blend elastomers which have no acrylate units or functions, which are not halogenated and which are not epichlorohydrin rubbers, with at least one elastomer chosen from functionalized elastomers, elastomers containing acrylate units, halogenated elastomers and epichlorohydrin rubbers.

Among the elastomers mentioned above which may be selected are those included in the following group: carboxylated nitrile elastomers, acrylic elastomers, carboxylated polybutadienes, grafted ethylene/propylene/diene terpolymers or blends of these polymers with the same elastomers but which are not grafted, such as nitrile rubbers, polybutadienes and ethylene/propylene/diene terpolymers, alone or as a mixture.

The vulcanizing systems that are suitable for the present invention are well known to those skilled in the art and, consequently, the invention is not limited to one particular type of system.

When the elastomer is based on unsaturated monomer (butadiene, isoprene, vinylidene-norbornene, etc.), four types of vulcanizing system may be mentioned:

- Sulphur systems consisting of sulphur combined with the usual accelerators such as metal salts of dithiocarbamates (zinc, tellurium, etc. dimethyl dithiocarbamate), sulpheramides, etc.

The systems may also contain zinc oxide combined with stearic acid.

- Sulphur donor systems in which most of the sulphur used for the bridges is derived from sulphur-containing molecules such as the organosulphur compounds mentioned above.

- Phenolic resin systems consisting of difunctional formaldehyde-phenolic resins which may be halogenated, combined with accelerators such as stannous chloride or zinc oxide.

- Peroxide systems. Any free-radical donor may be used (dicumyl peroxides, etc.) in combination with zinc oxide and stearic acid.

When the elastomer is acrylic (polybutyl acrylate with acid or epoxy functions or any other reactive function allowing crosslinking), the usual diamine-based crosslinking agents are used (orthotoluidyl guanidine, diphenylguanidine, etc.) or blocked diamines (hexamethylene diamine carbamate, etc.) are used.

The elastomeric compositions may be modified for certain particular properties (for example improvement of the mechanical properties) by adding fillers such as carbon black, silica, kaolin, alumina, clay, talc, chalk, etc. These fillers may be surface-treated with silanes, polyethylene glycols or any other coupling molecule. In general, the content of fillers in parts by weight is between 5 and 100 per 100 parts of elastomers.

In addition, the compositions may be made flexible with plasticizers such as mineral oils derived from petroleum, phthalic acid esters or sebacic acid esters, liquid polymer plasticizers such as polybutadiene of low mass which is optionally carboxylated, and other plasticizers that are well known to those skilled in the art.

The combinations of vulcanizing agent used are such that they should allow complete crosslinking of the elastomer with kinetics leading to good properties in terms of resistance to separation of the layer of elastomer and of the inner layer or of the binder layer.

The tubes of the invention may have an outside diameter of between 8 mm and 25 cm. The thickness of the inner layer may be between 15 μm and 200 μm , and that of the optional binder may be between 5 μm and 100 μm .

In a third embodiment of the invention, the fluoropolymer of the layer between the inner layer and the binder layer or between the inner layer and the layer of vulcanized elastomer, if there is no binder, is chosen from the fluoropolymers described for the inner layer. It is advantageously PVDF homopolymer or copolymer.

1. Abstract

The present invention relates to a tube having in its radial direction, from the inside outwards:

1) a so-called inner layer intended to come into contact with a circulating fluid, the said inner layer comprising (i) a fluoropolymer, (ii) optionally an electrically conductive product and (iii) a triblock copolymer ABC, the three blocks A, B, and C being linked together in this order, each block being either a homopolymer or a copolymer obtained from two or more monomers, the block A being linked to the block B and the block B to the block C by means of a covalent bond or an intermediate molecule linked to one of these blocks via a covalent bond and to the other block via another covalent bond, and such that:

- block A is compatible with the fluoropolymer,
- block B is incompatible with the fluoropolymer and is incompatible with block A,
- block C is incompatible with the fluoropolymer, block A and block B,

2) optionally, a binder layer,

3) a layer of vulcanized elastomer.

2. Representative Drawings

NONE